PCT

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 47/24 // (A01N 47/24, 43:36)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 98/53690

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

3. Dezember 1998 (03.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/02876

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Mai 1998 (15.05.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 22 224.2

28. Mai 1997 (28.05.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). BIRNER, Erich [DE/DE]; Hauptstrasse 78, D-67317 Altleiningen (DE). LEYEN-DECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbühlring 79, D-68526 Ladenburg (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to a fungicidal mixture containing a synergistically active quantity of: a) a carbamate of formula (I) in which T is CH or N, n is 0,1 or 2 and R is a halogen, C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄ halogen alkane, whereby the R radicals can be different if n equals 2; and b) at least one compound of formulas (II) or (III).

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischung, enthaltend a) ein Carbamat der Formel (I), in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder Ci-C4-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und b) mindestens eine Verbindung der Formeln (II) oder (III), in einer synergistisch wirksamen Menge.

$$CH_3O \xrightarrow{N} OCH_3 \xrightarrow{N-N} (I)$$

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Cl	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	$SG \cdot$	Singapur		
}	•						

Fungizide Mischungen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, welche

a) ein Carbamat der Formel I,

10 $CH_3O \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow R_n$

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und b) mindestens einen Wirkstoff der Formel II oder III,

20 CN (II)

30 CI CN (III)

40 in einer synergistisch wirksamen Menge enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II oder III und die Verwendung der Verbindungen I und II oder III zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (WO-A 96/01,256 und 96/01,258).

- 5 Die Verbindung II ist aus K. Gehmann, R. Nyfeler, A.J. Leadbeater, D. Nevill und D. Sozzi, Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1990, Vol. 2, S. 399 bekannt (common name: Fludioxinil) und kommerziell im Handel von Fa. Novartis erhältlich.
- Die Verbindung III ist aus D. Nevill, R. Nyfeler, D. Sozzi, Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1988, Vol. 1, S. 65 bekannt (common name: Fenpiclonil)
- 15 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische 20 Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II und/oder III oder bei Anwendung der Verbindungen I und II und/oder III nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

Die Formel I repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die 30 Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:

Tabelle 1:

25	Nr.	T	R_n
35	I.1	N	2-F
	I.2	N	3-F
	I.3	N	4-F
	I.4	N	2-C1
40	I.5	N	3-C1
	I.6	N	4-C1
	I.7	N	2-Br
	I.8	N	3-Br
45	I.9	N	4-Br
	I.10	N	2-CH ₃

		J	
	Nr.	<u> </u>	R _n
	I.11	N	3-CH ₃
	I.12	N	4-CH ₃
5	I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
	I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
1	I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
	I.16	N.	2-CH(CH ₃) ₂
	I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
10	I.18	N	4-CH (CH ₃) ₂
	I.19	N	2-CF ₃
	1.20	N	3-CF ₃
	I.21	N	4-CF ₃
15	1.22	N	2,4-F ₂
	1.23	N	2,4-Cl ₂
	I.24	N	3,4-Cl ₂
	I.25	N	2-C1, 4-CH ₃
20	I.26	N	3-C1, 4-CH ₃
	I.27	СН	2-F
	I.28	СН	3-F
	I.29	СН	4-F
	I.30	СН	2-C1
25	I.31	СН	3-C1
	I.32	СН	4-C1
	I.33	СН	2-Br
	I.34	СН	3-Br
30	I.35	СН	4-Br
·	I.36	СН	2-CH ₃
	I.37	СН	3-CH ₃
	I.38	СН	4-CH ₃
35	I.39	СН	2-CH ₂ CH ₃
	I.40	СН	3-CH ₂ CH ₃
	I.41	СН	4-CH ₂ CH ₃
	I.42	СН	2-CH (CH ₃) ₂
40	I.43	СН	3-CH (CH ₃) ₂
40	I.44	СН	4-CH (CH ₃) ₂
-	I.45	СН	2-CF ₃
	I.46	СН	3-CF ₃
	I.47	СН	4-CF ₃
45	I.48	СН	2,4-F ₂
	I.49	СН	2,4-Cl ₂

Nr.	T	R_n
I.50	СН	3,4-Cl ₂
I.51	СН	2-C1, 4-CH ₃
I.52	СН	3-C1, 4-CH ₃

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und I.38.

10 Die Verbindungen der Formel I können in Bezug auf die C=Y- bzw. C=CH- oder C=N-Doppelbindungen in der E- oder der Z-Konfiguration (in Bezug auf die Carbonsäurefunktion) vorliegen. Demgemäß können sie in der erfindungsgemäßen Mischung jeweils entweder als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerenmischung Verwendung finden. Bevorzugt findet die E/Z-Isomerenmischung oder das Z-Isomer Anwendung, wobei das Z-Isomere besonders bevorzugt ist.

Die C=N-Doppelbindungen der Oximethergruppierungen in der 20 Seitenkette der Verbindungen I können jeweils als reine E- oder Z-Isomere oder als E/Z-Isomerengemische vorliegen. Die Verbindungen I können sowohl als Isomerengemische als auch als reine Isomere in den erfindungsgemäßen Mischungen verwendet werden. Im Hinblick auf ihre Verwendung werden insbesondere Verbindungen I bevorzugt, in denen die endständige Oximethergruppierung der Seitenkette in der cis-Konfiguration vorliegt (OCH3 zu ZR').

Die Verbindungen I sind wegen ihres basischen Charakters in der 30 Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische

WO 98/53690

5

Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxyben-5 zoesäure etc., in Betracht.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calzium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstums
20 regulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

30 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von 35 Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula ne-

- O Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Apfeln, Uncinula necator an Reben Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis ci-
- 45 nera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an

Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

5

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

Die Verbindungen I und II und/oder III können gleichzeitig ge10 meinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen
keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II und/oder III werden üblicherweise in 15 einem Gewichtsverhältnis von 0.05:1 bis 20:1, vorzugsweise 0.1:1 bis 10:1, insbesondere 0.2:1 bis 5:1 (II und/oder III:I) angewandt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je 20 nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I bei 0.005 bis 0.5 kg/ha, vorzugsweise 0.05 bis 0.5 kg/ha, insbesondere 0.05 bis 0.2 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II und/oder III liegen 25 entsprechend in der Regel bei 0.01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0.05 bis 1 kg/ha, insbesondere 0.1 bis 0.8 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 100 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 30 50 g/kg, insbesondere 0,01 bis 10 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II und/oder III oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II und/oder III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw.

40 die Verbindungen I und II und/oder III können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und

gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise herge-5 stellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,

10 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationspro15 dukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-

- aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy-ethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
- 20 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II und/oder III oder der Mischung aus den Verbindungen I und II und/oder III mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.
- 35 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
- 40 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%,
45 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II
und/oder III bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II
und/oder III. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von

WO 98/53690 PCT/EP98/02876

8

90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Verbindungen I und II und/oder III bzw. die Mischungen oder 5 die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder 10 nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:

15 Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10 %ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade
umgerechnet. Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15,
20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden
verglichen.

30 Colby Formel:

45

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A, B und C in den Konzentrationen a, b und C
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

- z der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs C in der Konzentration c
- 5 Der Wirkungsgrad (\underline{W}) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

- 10 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 - β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %
- 15 Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.
- 20 Anwendungsbeispiel 1 Wirksamkein gegen Botrytis cinerea an Paprikablättern

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wäßrigen

- 25 Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe bsprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea, die 1,7 x 106 Sporen/ml in einer 2 %igen wäßrigen Bio-
- 30 malzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.
- 35 Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabelle 2 und 3 zu entnehmen.

Tabelle 2

40	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	Kontrolle (unbehandelt)	(100 % Befall)	0
		6,3	0
45	Verbindung I.32	3,1	0

WO 98/53690 PCT/EP98/02876

10

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
	771	6,3	70
5	Verbindung II	3,1	60
	771	6,3	50
	Verbindung III	3,1	50

10 Tabelle 3

	erfindungsgemäße Mischungen	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15	6,3 ppm I.32 + 6,3 ppm II (Mischung 1 : 1)	97	70
20	3,1 ppm I.32 + 3,1 ppm II (Mischung 1 : 1)	90	60
	6,3 ppm I.32 + 6,3 ppm III (Mischung 1 : 1)	80	50
25	3,1 ppm I.32 + 3,1 ppm III (Mischung 1 : 1)	70	50

^{*)} berechnet mach der Colby-Formel

35

40

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

15

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischung, enthaltend
 - a) ein Carbamat der Formel I,

$$CH_3O \xrightarrow{N} OCH_3 \xrightarrow{N-N} R_n$$

in der T CH oder N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, $C_1-C_4-Alkyl$ oder $C_1-C_4-Halogenalkyl$ bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, und

b) mindestens eine Verbindung der Formeln II oder III,

- in einer synergistisch wirksamen Menge.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,

WO 98/53690 PCT/EP98/02876

12

Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens einer Verbindung der Formel II oder III gemäß Anspruch 1 behandelt.

Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man **5** 3. die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0,005 bis 0,5 kg/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.

10

Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 4. die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 0.01 bis 1 kg/ha einer Verbindung II und/oder III

gemäß Anspruch 1 behandelt. 15

20

25

30

35

40

•

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N47/24 //(A01N47/24, 43:36)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 AOIN

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category 3	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y	EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13 November 1996 see page 2, line 20 - page 4, line 40 see page 5, line 29 - line 30	1-4			
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ; KOEHLE HARALD (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8 February 1996 see page 2, line 26 - page 4, line 2 see page 4, line 4 - line 5 see page 5, line 4 see page 8, line 14 - line 18 see page 17, line 29 - line 30	1-4			

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of theinternational search 23 September 1998	Date of mailing of the international search report $02/10/1998$
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lamers, W

PCT/EP 98/02876

		<u>,</u>
C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	WO 96 01256 A (BASF AG; MUELLER BERND (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18 January 1996 cited in the application see page 1 - page 2 see page 56, line 34 - page 57, line 2 see page 62; example 2 & DE 44 23 612 A	1-4
A	WO 96 01258 A (BASF AG; MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18 January 1996 cited in the application see the whole document	1-4
	•	

avital Application No

PCT/EP 98/02876

•	·		101	PC1/EP 98/028/6	
Patent document cited in search repor	rt	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0741970	A	13-11-1996	JP 7157403 A JP 7187917 A JP 7285811 A JP 7304607 A JP 7304606 A JP 7316004 A JP 7324008 A JP 8026920 A JP 8026912 A AU 1120495 A WO 9515083 A	25-07-1995 31-10-1995 31-10-1995 21-11-1995 21-11-1995 05-12-1995 12-12-1995 30-01-1996 30-01-1996 19-06-1995	
WO 9603047	A	08-02-1996	AU 688540 B AU 2983495 A BR 9508424 A CA 2195577 A EP 0772398 A HU 77236 A JP 10506101 T	08-02-1996 14-05-1997 ,B 02-03-1998	
W0 9601256	A	18-01-1996	DE 4423612 A AU 685299 B AU 2922295 A BG 101198 A BR 9508242 A CA 2194503 A CZ 9700037 A EP 0804421 A FI 970067 A HU 77510 A JP 10504810 T NO 970042 A PL 318100 A		
WO 9601258	Α	18-01-1996	DE 4423613 A AU 688536 B AU 2886395 A BG 101196 A CA 2194502 A	11-01-1996 12-03-1998 25-01-1996 29-08-1997 18-01-1996	

Information on patent family members PCT/EP 98/02876

Patent document cited in search report	Publication date	į	Patent family member(s)	Publication date
WO 9601258 A		CN	1156992 A	13-08-1997
	-	CZ	9700021 A	15-04-1998
		EP	0769010 A	23-04-1997
		HU	76657 A	28-10-1997
		JP	10504809 T	12-05-1998
		PL	318111 A	12-05-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N47/24 //(A01N47/24,43:36)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13. November 1996 siehe Seite 2, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 40 siehe Seite 5, Zeile 29 - Zeile 30	1-4
Y	WO 96 03047 A (BASF AG ; KOEHLE HARALD (DE); AMMERMANN EBERHARD (DE); LORENZ GISEL) 8. Februar 1996 siehe Seite 2, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 2 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 5 siehe Seite 5, Zeile 4 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 18 siehe Seite 17, Zeile 29 - Zeile 30	1-4

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
	entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- " Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach deminternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung miteiner oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

02/10/1998

23. September 1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

				_
	C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie? Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angehe der in Betracht kommenden Teile.			
Kategorie ²	egorie' Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile		Betr. Anspruch Nr.	
Υ .	WO 96 01256 A (BASF AG; MUELLER BERND (DE); KOENIG HARTMANN (DE); KIRSTGEN REINHA) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1 - Seite 2 siehe Seite 56, Zeile 34 - Seite 57, Zeile 2 siehe Seite 62; Beispiel 2 & DE 44 23 612 A		1-4	:
	WO 96 01258 A (BASF AG ;MUELLER BERND (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-4	

inte phaies Aktenzeichen

entfamilie gehören	PCT/EP	98/02876

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der- Patentfamilie	Daturn der Veröffentlichung
EP 0741970 A	13-11-1996	JP 7157403 A JP 7187917 A JP 7285811 A JP 7285812 A JP 7304607 A JP 7304606 A JP 7316004 A JP 7324008 A JP 8026920 A JP 8026912 A AU 1120495 A WO 9515083 A	20-06-1995 25-07-1995 31-10-1995 31-10-1995 21-11-1995 21-11-1995 05-12-1995 12-12-1995 30-01-1996 30-01-1996 19-06-1995 08-06-1995
WO 9603047 A	08-02-1996	AU 688540 B AU 2983495 A BR 9508424 A CA 2195577 A EP 0772398 A HU 77236 A,B JP 10506101 T	12-03-1998 22-02-1996 18-11-1997 08-02-1996 14-05-1997 02-03-1998 16-06-1998
WO 9601256 A	18-01-1996	DE 4423612 A AU 685299 B AU 2922295 A BG 101198 A BR 9508242 A CA 2194503 A CZ 9700037 A EP 0804421 A FI 970067 A HU 77510 A JP 10504810 T NO 970042 A PL 318100 A	11-01-1996 15-01-1998 25-01-1996 30-01-1998 30-09-1997 18-01-1996 17-06-1998 05-11-1997 05-03-1997 28-05-1998 12-05-1998
WO 9601258 A	18-01-1996	DE 4423613 A AU 688536 B AU 2886395 A BG 101196 A CA 2194502 A	11-01-1996 12-03-1998 25-01-1996 29-08-1997 18-01-1996

Angaben zu Veröffentlichullgen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 98/02876

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der	Mitglied(er) der .	Datum der
	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
WO 9601258 A	<u>-</u>	CN 1156992 A CZ 9700021 A EP 0769010 A HU 76657 A JP 10504809 T PL 318111 A	13-08-1997 15-04-1998 23-04-1997 28-10-1997 12-05-1998 12-05-1997